

Q3500.016291.



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

RYUJI BIRO, ET AL.

Application No.: 10/098,569

Filed: March 18, 2002

For: VACUMM DEPOSITION  
SYSTEM AND THIN-FILM  
DEPOSITION PROCESS

Examiner: Not Yet Assigned

Group Art Unit: 1734

Date: June 3, 2002

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is  
a certified copy of the following foreign application:

2001-080778, filed March 21, 2001.

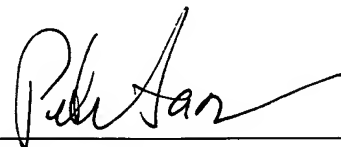
RECEIVED  
OCT 30 2002  
TC 1700 MAIL ROOM

RECEIVED  
JUN 10 2002  
TC 1700

RECEIVED  
JUN 6 2002  
TC 1700

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants

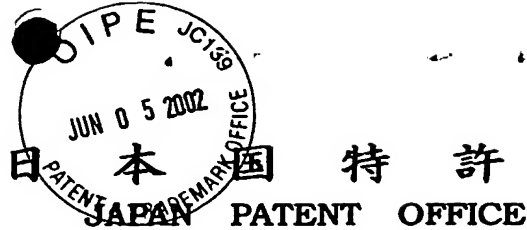
Registration No. \_\_\_\_\_

24947

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

NY\_MAIN 264686 v 1

RECEIVED  
JUN 6 2002  
TC 1/0



CF01629/US  
Appln. No. 10/098,569 Sum  
Att. Docket No. 0350a d6291.

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2001年 3月21日

出願番号  
Application Number:

特願2001-080778

[ST.10/C]:

[JP2001-080778]

出願人  
Applicant(s):

キヤノン株式会社

RECEIVED  
OCT 30 2002  
TC 1700 MAIL ROOM

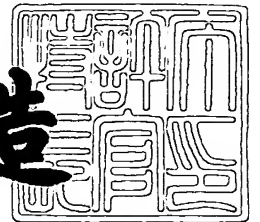
RECEIVED  
JUN 10 2002  
TC 1700

RECEIVED  
JUN 6 2002  
TC 1700

2002年 4月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3026381

【書類名】 特許願

【整理番号】 4295046

【提出日】 平成13年 3月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/203

【発明の名称】 真空蒸着装置および薄膜形成方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 枇榔 竜二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 大谷 実

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 真空蒸着装置および薄膜形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 所定の真空度に保持される成膜室内に、基板を保持する基板ホルダと、前記基板の表面に蒸着することで形成される薄膜となる蒸着物質の蒸気を生成する蒸気生成手段とを有する真空蒸着装置において、

前記薄膜中で欠損する原子を補うための原料ガスをプラズマによりイオン化させるイオン化手段を内部に有する反応室と、

前記成膜室の内部と前記反応室の内部とを連通させ、前記成膜室と前記反応室との差圧を調整する圧力調整手段を含む連通部とを有することを特徴とする真空蒸着装置。

【請求項 2】 前記反応室にマイクロ波を導入するためのマイクロ波生成手段を有する請求項 1 に記載の真空蒸着装置。

【請求項 3】 前記反応室内に高周波電力を供給するための RF 電源を有する請求項 1 または 2 に記載の真空蒸着装置。

【請求項 4】 前記圧力調整手段は、圧力調整弁である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の真空蒸着装置。

【請求項 5】 前記反応室内に前記原料ガスを供給するガス供給手段を有する請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の真空蒸着装置。

【請求項 6】 前記ガス供給手段は、前記原料ガスとして、酸素ガスあるいはフッ素ガスのうち、少なくとも一方を前記反応室内に供給する請求項 5 に記載の真空蒸着装置。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の真空蒸着装置により薄膜を形成する薄膜形成方法であって、

前記反応室内で原料ガスをイオン化させた後に、前記連通部の前記圧力調整手段を開き、イオン化された原料ガスを前記成膜室内に導入する工程を含むことを特徴とする薄膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、基板上に各種機能膜、半導体特性を有する膜、光学特性を有する膜等を形成する真空蒸着装置および薄膜形成方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、真空蒸着法において、蒸着物質を加熱し基板上に膜を形成すると、形成された膜中の気体原子が欠損し所望の膜特性が得にくい傾向があった。そして、その気体原子を補うためには、イオン源で、欠損するガスをイオン化し、それを薄膜に照射して膜質を維持するのが一般的であった。

## 【0003】

このようなイオン源を有する、従来の薄膜形成方法における真空蒸着装置の一例の模式図を図4に示す。

## 【0004】

この真空蒸着装置は、排気手段130により内部を所定の真空度に保持可能な成膜室102内に、薄膜となる蒸着物質107を加熱する、るつぼ106と、欠損した気体原子を補うための原料ガスを供給するイオンガス供給手段131に接続されたイオン源113と、薄膜が形成される基板104を保持する基板ホルダ105とを有する。

## 【0005】

この真空蒸着装置により、例えば、石英からなる基板104上に $MgF_2$ 膜を形成する場合、イオンガス供給手段131から、 $F_2$ を含有する $He-F$ 混合ガスをイオン源113に導入し、このイオン源113で生起されたプラズマにより発生したイオンを、基板104に向けて射出口132から射出しながら、同時にるつぼ106内の $MgF_2$ を加熱して蒸発させる。これにより、基板104上に $MgF_2$ 膜が形成されることとなる。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、イオン源を用いる従来技術では、イオン源から射出されるイオンエネルギーが数百eV～数千eVと総じて高いため、基板や形成された薄膜にダ

メージを与えてしまうことがあった。

【0007】

またイオン源内で生起されたプラズマは、イオンが射出される射出口から成膜室全体に拡散され易く、成膜室内壁材がこのイオンによりスパッタされ、これにより内壁材が膜中に不純物として混入したり、また基板がプラズマに曝露されるため基板や膜にダメージが入ってしまい膜質が損なわれることがあった。

【0008】

さらにイオン源内にはイオンを生成、加速させるためのフィラメント材やグリッド材が存在するため、それがイオンによりスパッタされ、イオンと共に膜中に不純物として混入しやすい場合があった。

【0009】

そこで本発明は、不純物の混入が少ない薄膜を形成可能な真空蒸着装置および薄膜形成方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため本発明の真空蒸着装置は、所定の真空度に保持される成膜室内に、基板を保持する基板ホルダと、前記基板の表面に蒸着することで形成される薄膜となる蒸着物質の蒸気を生成する蒸気生成手段とを有する真空蒸着装置において、

前記薄膜中で欠損する原子を補うための原料ガスをプラズマによりイオン化させるイオン化手段を内部に有する反応室と、

前記成膜室の内部と前記反応室の内部とを連通させ、前記成膜室と前記反応室との差圧を調整する圧力調整手段を含む連通部とを有することを特徴とする。

【0011】

上記の通り構成された本発明の真空蒸着装置は、成膜室とは別室である反応室内で原料ガスをイオン化させることができるため、薄膜中で欠損する原子を補うための原料ガスをイオン化するためのイオン源を薄膜が形成される基板が載置された成膜室内に設ける必要がない。よって、イオン源によって、原料ガスをイオン化する際に生じる成膜室内壁のスパッタ等を生じない。また、成膜室と反応室



との差圧を調整する圧力調整手段が、反応室のプラズマを成膜室に拡散することを任意に防止できるため、成膜室内でスパッタされた不純物の混入や、基板、膜へのプラズマの曝露を防ぐことができる。

【 0 0 1 2 】

また、本発明の真空蒸着装置は、反応室にマイクロ波を導入するためのマイクロ波生成手段を有するものであってもよいし、反応室内に高周波電力を供給するための R F 電源を有するものであってもよいし、さらに、圧力調整手段は、圧力調整弁であってもよい。

【 0 0 1 3 】

また、本発明の真空蒸着装置は、反応室内に原料ガスを供給するガス供給手段を有するものであってもよいし、特に、ガス供給手段は、原料ガスとして、酸素ガスあるいはフッ素ガスのうち、少なくとも一方を反応室内に供給するものであってもよい。

【 0 0 1 4 】

本発明の薄膜形成方法は、本発明の真空蒸着装置により薄膜を形成する薄膜形成方法であって、

前記反応室内で原料ガスをイオン化させた後に、前記連通部の前記圧力調整手段を開き、イオン化された原料ガスを前記成膜室内に導入する工程を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

上記の通りの本発明の薄膜形成方法は、本発明の真空蒸着装置を用いるため、成膜室とは別室である反応室内で原料ガスをイオン化させることができる。そして、反応室内で原料ガスをイオン化させた後に、連通部の圧力調整手段を開き、イオン化された原料ガスを成膜室内に導入する工程を含むため、原料ガスを成膜室内でイオン化する際に生じる成膜室内壁のスパッタ等を生じない。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

【 0 0 1 7 】

図1に本発明の真空蒸着装置の一例の模式的な構成図を示す。

【0018】

真空蒸着装置は、薄膜が形成される基板4を保持する基板ホルダ5、および薄膜となる蒸着物質7を加熱蒸発させる、るつぼ6を有する、真空ポンプ等の成膜室用排気手段30により内部を所定の真空度に保持可能な成膜室2と、欠損した気体原子を補うための原料ガスを供給する反応室用ガス供給手段34に接続され、内部でガスをイオン化させる反応室3とを有し、これら成膜室2と反応室3とが、成膜室2と反応室3との差圧を調整する圧力調整弁であるバタフライバルブ1を有する連通部13を介して接続されてなるものである。

【0019】

また、反応室3には、内部を所定の真空度とするための真空ポンプ等の反応室用排気手段33、マイクロ波電源8、および高周波電源10が接続されている。

【0020】

マイクロ波電源8からのマイクロ波は石英窓9を介して反応室3内に導入され、高周波電源10による高周波は、石英管12に巻かれたコイル電極11に印加される。

【0021】

反応室用ガス供給手段34から供給されるガスは、るつぼ6で加熱蒸発がなされる蒸着物質7、すなわち、基板4に形成される薄膜により対応したガスが供給される。例えば、蒸着物質7が $TiO_2$ や $Al_2O_3$ 等の酸化物であればArと $O_2$ の混合ガスや $O_2$ ガスを、蒸着物質7が $MgF_2$ や $LaF_3$ の場合はHeとFの混合ガスやArとFの混合ガスや $F_2$ ガスを供給するのが好ましいがこれに限定されるものではない。

【0022】

次に、図2に示すフローチャートを用いて薄膜の形成方法に関して説明する。

【0023】

まず、基板ホルダ2に薄膜が形成される基板4をセットし、るつぼ6に薄膜となる蒸着物質7を入れる（ステップ1）。

【0024】

次に、反応室用排気手段 33 により反応室 3 内部を所定の真空度まで引くとともに、同時に、成膜室 2 も成膜室用排気手段 30 により内部を所定の真空度に引く（ステップ 2）。

【0025】

次に、マイクロ波電源 8 からマイクロ波を、石英窓 9 を介して反応室 3 内に導入させるとともに、高周波電源 10 による高周波をコイル電極 11 に印加して磁場を発生させることで、反応室 3 内に、放電を生じさせ、プラズマを生起させる（ステップ 3）。

【0026】

次に、反応室 3 内に反応室用ガス供給手段 34 より原料ガスを導入するとともに、るつぼ 6 内の蒸着物質 7 を不図示の加熱手段により加熱蒸発させる（ステップ 4）。

【0027】

次に、プラズマによる電離作用でイオン化された反応室 3 内の原料ガスを、バタフライバルブ 1 を開くことで成膜室 2 内に導入する（ステップ 5）。

【0028】

そして、反応室 3 でイオン化されたガスにより、るつぼ 6 から蒸発した蒸着物質 7 のみでは欠損する気体原子を補いながら薄膜の形成がなされる（ステップ 6）。

【0029】

以上説明したように、本実施形態の真空蒸着装置は、欠損する気体原子を補充するための原料ガスのイオン化を成膜室 2 内で行わず、成膜室 2 とは別室の反応室 3 内で行う。そして、反応室 3 内でイオン化されたガスを成膜室 2 内に導入することで、欠損する気体原子を補充しながら、薄膜を形成する。このため、成膜室内にイオン源を設けてイオン化を行った際の諸問題を回避することができる。例えば、薄膜内への不純物の混入、すなわち、イオン源に設けられたフィラメント材やグリッド材、あるいは、成膜室内壁をイオンがスパッタすることで生じる不純物の混入を抑制することができる。そして、イオン源から射出されるイオンエネルギーによる膜へのダメージを抑制することもできる。また、反応室でのイオ

ンのエネルギーは数十 e v ~ 数百 e v と総じて低いため基板や膜へのダメージが少ない。よって、本実施形態の真空蒸着装置によれば、ダメージが少なく不純物の混入の少ない、換言すれば、光学的吸収率の少ない薄膜を形成することができる。

### 【 0 0 3 0 】

#### 【実施例】

以下に本実施形態の実施例を示すが、本発明はこれらによって何ら限定されるものでもない。

#### （第 1 の実施例）

図 3 に本実施例に用いた真空蒸着装置の模式的な構成図を示す。

### 【 0 0 3 1 】

本実施例で用いた真空蒸着装置は、反応室 2 0 3 で原料ガスをイオン化して成膜した場合と、成膜室 2 0 2 内で原料ガスをイオン化して成膜した場合とを比較するため、反応室 2 0 3 を有するとともに、成膜室 2 0 2 内にイオン源 2 1 3 が設けられている。つまり、反応室 2 0 3 で原料ガスをイオン化する場合は、成膜室 2 0 2 内のイオン源 2 1 3 は使用されず、一方、比較のため、成膜室 2 0 2 内のイオン源 2 1 3 で原料ガスをイオン化する場合は、反応室 2 0 3 は使用されない。本実施例で用いた真空蒸着装置は、上述した以外は、基本的に上述の実施形態で図 1 に示した真空蒸着装置の構成と同様であるため、詳細の説明は省略する。

### 【 0 0 3 2 】

以下に本実施例での薄膜形成の条件を示す。

### 【 0 0 3 3 】

基板 2 0 4 としては、光学ガラスの B K - 7 とポリカーボナイド ( P C ) との 2 種類を試用し、これらをそれぞれ、順次、基板ホルダ 2 0 5 に保持させた。

### 【 0 0 3 4 】

蒸着物質 2 0 7 としては  $TiO_2$  を用い、これをるつぼ 2 0 6 に入れ、加熱蒸発させた。

### 【 0 0 3 5 】

成膜室 2 0 2 内の圧力は、成膜室用排気手段 2 3 0 により  $7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  とした。

#### 【 0 0 3 6 】

反応室用ガス供給手段 2 3 4 から反応室 2 0 3 内に供給される原料ガスとして、Ar と  $\text{O}_2$  ガスとを 4 対 1 の比で導入した。このガスを、反応室用排気手段 2 3 3 により予め真空引きしておいた反応室 2 0 3 内の圧力が  $0.53 \text{ Pa}$  となるように、バタフライバルブ 2 0 1 a を調節しながら反応室 2 0 3 内に流入させた。

#### 【 0 0 3 7 】

コイル電極 2 1 1 には、高周波電源 2 1 0 より RF 電力  $300 \text{ W}$  を投入して電解を発生させプラズマを生起させて、Ar と  $\text{O}_2$  ガスとをイオン化した。

#### 【 0 0 3 8 】

以上の条件で、るつぼ 2 0 6 内の  $\text{TiO}_2$  を加熱蒸発させながら、バタフライバルブ 2 0 1 を開き、反応室 2 0 3 よりイオン化された Ar と  $\text{O}_2$  ガスを成膜室 2 0 2 内に導入しつつ、BK-7 とポリカーボナイド (PC) との両基板 2 0 4 上に膜厚  $100 \text{ nm}$  の  $\text{TiO}_2$  膜を成膜した。

#### 【 0 0 3 9 】

##### (第 1 の比較例)

第 1 の実施例の比較例として、第 1 の実施例で用いた真空蒸着装置の反応室 2 0 3 を用いずに成膜室 2 0 2 内に設けられたイオン源 2 1 3 を用いて、薄膜を形成した。すなわち、イオン源用ガス供給手段 2 3 1 より Ar と  $\text{O}_2$  ガスを供給し、成膜室 2 0 2 のイオン源 2 1 3 でこれらのガスをイオン化して射出口 2 3 2 より射出し、第 1 の実施例と同条件で BK-7 とポリカーボナイド (PC) との両基板 2 0 4 上に膜厚  $100 \text{ nm}$  の  $\text{TiO}_2$  膜を成膜した。

#### 【 0 0 4 0 】

以上の、第 1 の実施例および第 1 の比較例で形成されたそれぞれの薄膜を、分光測定器により透過率および反射率を測定し、波長  $500 \text{ nm}$  における光学的吸収率 ( $100\% - (\text{透過率} + \text{反射率})$ ) を算出した。その結果を表 1 に示す。なお、光学的吸収率は、基板吸収と、その上に成膜された膜吸収との合計値である。

【0041】

【表1】

	BK-7基板	PC基板
第1の実施例（反応室利用）	0.02%	0.02%
第1の比較例（イオン源利用）	0.03%	0.45%

【0042】

TiO<sub>2</sub>膜付きBK-7基板の場合、第1の実施例と第1の比較例との間で光学的吸収率に顕著な差は見られなかった。しかし、TiO<sub>2</sub>膜付きPC基板の場合、イオン源を利用した第1の比較例の方が大幅な吸収増大がみられた。

【0043】

これより、PC基板の吸収率のみ差異があることから、イオン源を用いて成膜すると、PC基板にダメージを及ぼしやすく、反応室を用いるとダメージが少ないことが明らかとなった。

【0044】

また、SIMS（二次イオン質量分析法）で膜中の不純物分析を実施したところ、第1の比較例のイオン源を利用して形成したTiO<sub>2</sub>膜中にW、Fe、Co、Ni等ステンレス材の構成物質が観察されたが、第1の実施例の反応室を利用して形成したTiO<sub>2</sub>膜中には見られなかった。

(第2の実施例)

本実施例では、第1の実施例で用いた真空蒸着装置により薄膜を形成した。

【0045】

以下に本実施例での薄膜形成の条件を示す。

【0046】

基板204としては、石英と蛍石との2種類を使用した。

【0047】

るつぼ206には蒸着物質207としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を入れた。

【0048】

成膜室202内の圧力は、成膜室用排気手段230により $7 \times 10^{-4}$  Paとした。

【0049】

反応室用ガス供給手段234から反応室203内に供給される原料ガスとして、 $O_2$ ガスを導入した。この $O_2$ ガスを、反応室用排気手段233により予め真空引きしておいた反応室203内の圧力が0.53 Paとなるように、バタフライバルブ201aを調節しながら反応室203内に流入させた。

【0050】

コイル電極211には、高周波電源210よりRF電力300Wを投入して電界を発生させプラズマを生起させて、 $O_2$ ガスをイオン化した。

【0051】

以上の条件で、るつぼ206内の $Al_2O_3$ を加熱蒸発させながら、バタフライバルブ201を開き、反応室203よりイオン化された $O_2$ ガスを成膜室202内に導入しつつ、石英と蛍石との両基板204上に膜厚100 nmの $Al_2O_3$ 膜を成膜した。

【0052】

(第2の比較例)

第2の実施例の比較例として、第2の実施例で用いた真空蒸着装置の反応室203を用いずに成膜室202内に設けられたイオン源213を用いて、薄膜を形成した。すなわち、イオン源用ガス供給手段231より $O_2$ ガスを供給し、成膜室202のイオン源213で $O_2$ ガスをイオン化して射出口232より射出し、第2の実施例と同条件で石英と蛍石との両基板204上に膜厚100 nmの $Al_2O_3$ 膜を成膜した。

【0053】

以上の、第2の実施例および第2の比較例で形成されたそれぞれの薄膜を、分光測定器により透過率および反射率を測定し、波長193 nmにおける光学的吸収率を算出した。その結果を表2に示す。なお、光学的吸収率は、基板吸収と、その上に成膜された膜吸収との合計値である。

【0054】

【表 2】

	石英基板	蛍石基板
第 2 の実施例 (反応室利用)	0. 1 0 %	0. 1 2 %
第 2 の比較例 (イオン源利用)	0. 3 3 %	0. 6 7 %

## 【0 0 5 5】

A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜付き石英基板の場合、反応室を用いた方が、光学的吸収率の小さい良好な薄膜を形成することができた。

## 【0 0 5 6】

また、A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜付き蛍石基板は、イオン源を利用した場合、さらに大幅な光学的吸収の増大がみられた。

## 【0 0 5 7】

これより、イオン源を用いて成膜すると蛍石基板にダメージを及ぼしやすく、反応室を用いると蛍石基板へのダメージが少ないことが明らかとなった。

## (第 3 の実施例)

本実施例も、第 1 の実施例で用いた真空蒸着装置により薄膜を形成した。

## 【0 0 5 8】

以下に本実施例での薄膜形成の条件を示す。

## 【0 0 5 9】

基板 2 0 4 としては、石英と蛍石との 2 種類を試用した。

## 【0 0 6 0】

るつぼ 2 0 6 には蒸着物質 2 0 7 として M g F<sub>2</sub>を入れた。

## 【0 0 6 1】

成膜室 2 0 2 内の圧力は、成膜室用排気手段 2 3 0 により  $7 \times 10^{-4}$  P a とした。

## 【0 0 6 2】

反応室用ガス供給手段 2 3 4 から反応室 2 0 3 内に供給される原料ガスとして、F<sub>2</sub>含有率 5 % の H e - F 混合ガスを導入した。この混合ガスを、反応室用排気手段 2 3 3 により予め真空引きしておいた反応室 2 0 3 内の圧力が 0. 9 3 P



a となるように、バタフライバルブ 2 0 1 a を調節しながら反応室 2 0 3 内に流入させた。

【 0 0 6 3 】

マイクロ波電源 2 0 8 より電力 5 0 0 W を石英窓 2 0 9 を介して反応室 2 0 3 内にマイクロ波を導入することでプラズマを生起させて、 $F_2$  含有率 5 % の  $He-F$  混合ガスをイオン化した。

【 0 0 6 4 】

以上の条件で、るつぼ 2 0 6 内の  $MgF_2$  を加熱蒸発させながら、バタフライバルブ 2 0 1 を開き、反応室 2 0 3 よりイオン化された  $F_2$  含有率 5 % の  $He-F$  混合ガスを成膜室 2 0 2 内に導入しつつ、石英と蛍石との両基板 2 0 4 上に膜厚 1 0 0 nm の  $MgF_2$  膜を成膜した。

【 0 0 6 5 】

(第 3 の比較例)

第 3 の実施例の比較例として、第 3 の実施例で用いた真空蒸着装置の反応室 2 0 3 を用いずに成膜室 2 0 2 内に設けられたイオン源 2 1 3 を用いて、薄膜を形成した。すなわち、イオン源用ガス供給手段 2 3 1 より  $F_2$  含有率 5 % の  $He-F$  混合ガスを供給し、成膜室 2 0 2 のイオン源 2 1 3 でこの混合ガスをイオン化して射出口 2 3 2 より射出し、第 3 の実施例と同条件で石英と蛍石との両基板 2 0 4 上に膜厚 1 0 0 nm の  $MgF_2$  膜を成膜した。

【 0 0 6 6 】

以上の、第 3 の実施例および第 3 の比較例で形成されたそれぞれの薄膜を、分光測定器により透過率および反射率を測定し、波長 1 5 7 nm における光学的吸収率を算出した。その結果を表 3 に示す。なお、光学的吸収率は、基板吸収とその上に成膜された膜吸収との合計値である。

【 0 0 6 7 】

【表 3】

	石英基板	蛍石基板
第 3 の実施例 (反応室利用)	0. 1 0 %	0. 1 2 %
第 3 の比較例 (イオン源利用)	0. 4 6 %	0. 7 5 %

## 【0 0 6 8】

MgF<sub>2</sub>膜付き石英基板の場合、反応室を用いた方が、光学的吸収率の小さい良好な薄膜を形成することができた。

## 【0 0 6 9】

また、MgF<sub>2</sub>膜付き蛍石基板は、イオン源を利用した場合、さらに大幅な光学的吸収の増大がみられた。

## 【0 0 7 0】

これより、イオン源を用いて成膜すると蛍石基板にダメージを及ぼしやすく、反応室を用いると蛍石基板へのダメージが少ないことが明らかとなった。

## 【0 0 7 1】

さらに形成された膜を ESCA (軟X線光電子分光分析法) で組成分析したところ、イオン源を用いた膜はMgとFの比が1対1.4で、反応室を利用したものはMgとFの比が1対1.8であった。これより、イオン源を用いて成膜したMgF<sub>2</sub>膜は、イオンのダメージにより膜中のFが欠損していることが明らかとなった。

## (第 4 の実施例)

本実施例では、第 1 の実施例で用いた真空蒸着装置により薄膜を形成した。

## 【0 0 7 2】

以下に本実施例での薄膜形成の条件を示す。

## 【0 0 7 3】

基板 2 0 4 としては、石英と蛍石との 2 種類を試用した。

## 【0 0 7 4】

るつぼ 2 0 6 には蒸着物質 2 0 7 としてLaF<sub>3</sub>を入れた。

## 【0 0 7 5】

成膜室202内の圧力は、成膜室用排気手段230により $7 \times 10^{-4}$  Paとした。

【0076】

反応室用ガス供給手段234から反応室203内に供給される原料ガスとして、 $F_2$ 含有率5%のAr-F混合ガスを導入した。この混合ガスを、反応室用排気手段233により予め真空引きしておいた反応室203内の圧力が0.93 Paとなるように、バタフライバルブ201aを調節しながら反応室203内に流入させた。

【0077】

マイクロ波電源208より電力500Wを石英窓209を介して反応室203内にマイクロ波を導入することでプラズマを生起させて、 $F_2$ 含有率5%のAr-F混合ガスをイオン化した。

【0078】

以上の条件で、るつぼ206内の $LaF_3$ を加熱蒸発させながら、バタフライバルブ201を開き、反応室203よりイオン化された $F_2$ 含有率5%のAr-F混合ガスを成膜室202内に導入しつつ、石英と蛍石との両基板204上に膜厚100nmの $LaF_3$ 膜を成膜した。

【0079】

(第4の比較例)

第4の実施例の比較例として、第4の実施例で用いた真空蒸着装置の反応室203を用いずに成膜室202内に設けられたイオン源213を用いて、薄膜を形成した。すなわち、イオン源用ガス供給手段231より $F_2$ 含有率5%のAr-F混合ガスを供給し、成膜室202のイオン源213でこの混合ガスをイオン化して射出口232より射出し、第4の実施例と同条件で石英と蛍石との両基板204上に膜厚100nmの $LaF_3$ 膜を成膜した。

【0080】

以上の、第4の実施例および第4の比較例で形成されたそれぞれの薄膜を、分光測定器により透過率および反射率を測定し、波長157nmにおける光学的吸収率を算出した。その結果を表4に示す。なお、光学的吸収率は、基板吸収と、

その上に成膜された膜吸収との合計値である。

【0081】

【表4】

	石英基板	蛍石基板
第4の実施例（反応室利用）	0.20%	0.22%
第4の比較例（イオン源利用）	0.73%	1.26%

【0082】

LaF<sub>3</sub>膜付き石英基板の場合、反応室を用いた方が、光学的吸収率の小さい良好な薄膜を形成することができた。

【0083】

また、LaF<sub>3</sub>膜付き蛍石基板は、イオン源を利用した場合、さらに大幅な光学的吸収の増大がみられた。

【0084】

これより、蛍石基板の吸収率のみ差異があることから、イオン源を用いて成膜すると、蛍石基板にダメージを及ぼしやすく、反応室を用いるとダメージが少ないことが明らかとなった。

【0085】

また、AlF<sub>3</sub>、HfF<sub>3</sub>、YF<sub>3</sub>、NdF<sub>3</sub>、GdF<sub>3</sub>膜も同様に、反応室を利用した方が、イオン源を利用するより、吸収率の少ない良好な膜が得られた。

【0086】

【発明の効果】

以上説明したように本発明は、成膜室とは別室である反応室内で原料ガスをイオン化させ、反応室内で原料ガスをイオン化させた後に、連通部の圧力調整手段を開き、イオン化された原料ガスを成膜室内に導入するため、反応室のプラズマを成膜室に拡散することを防止でき、成膜室内でスパッタされた不純物の混入や、基板、膜へのプラズマの曝露を防ぐことができる。よって、不純物の混入の少ない薄膜とプラズマによるダメージの少ない薄膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の真空蒸着装置の一例の模式的な構成図を示す図である。

【図 2】

図 1 に示した真空蒸着装置を用いた、薄膜の形成方法を説明するフローチャートである。

【図 3】

本発明の実施例で用いた真空蒸着装置の模式的な構成図を示す図である。

【図 4】

従来の真空蒸着装置の模式的な構成図を示す図である。

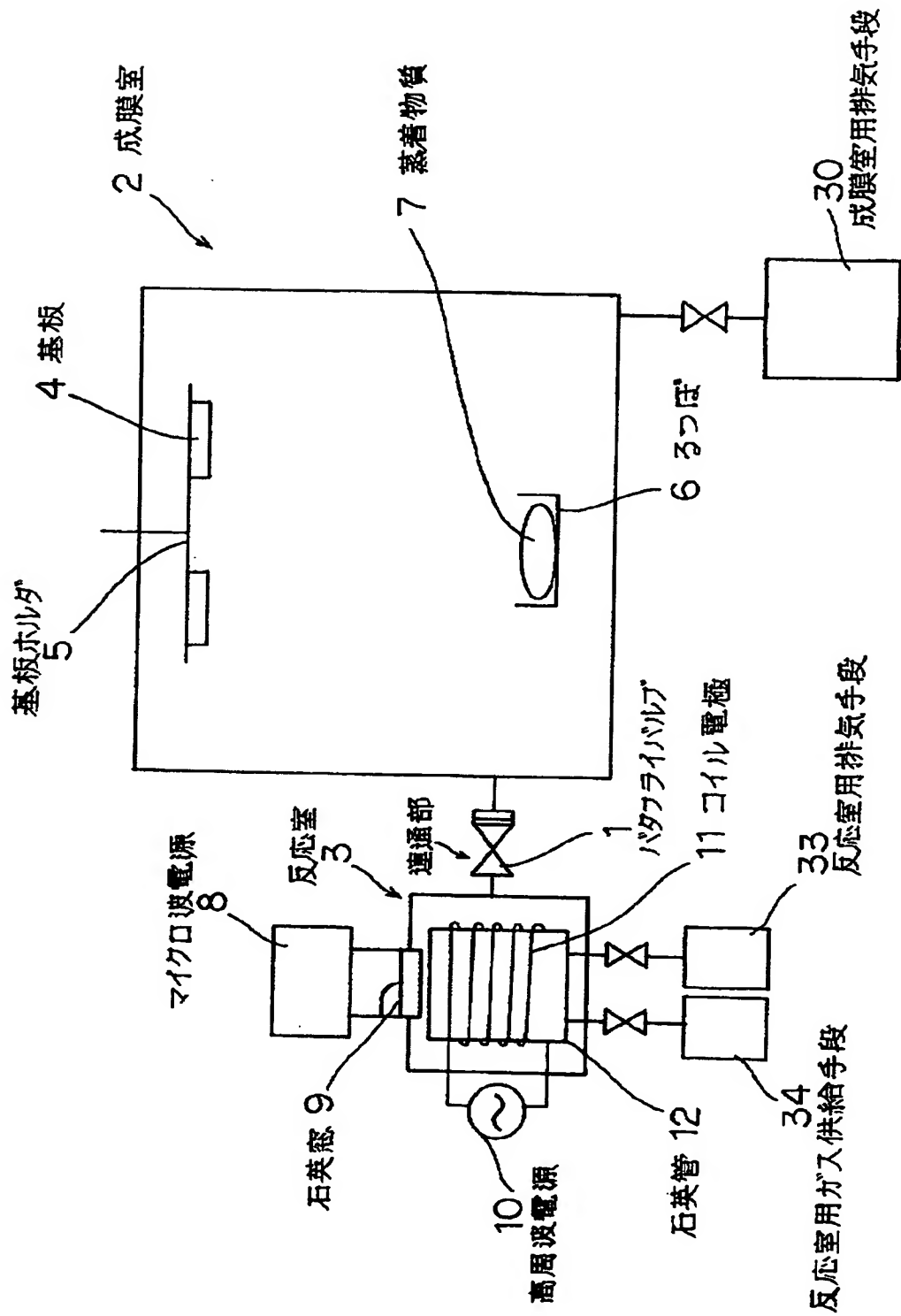
【符号の説明】

- 1、201、201a     バタフライバルブ
- 2、202     成膜室
- 3、203     反応室
- 4、204     基板
- 5、205     基板ホルダ
- 6、206     るつぼ
- 7、207     蒸着物質
- 8、208     マイクロ波電源
- 9、209     石英窓
- 10、210     高周波電源
- 11、211     コイル電極
- 12     石英管
- 13     連通部
- 30、230     成膜室用排気手段
- 33、233     反応室用排気手段
- 34、234     反応室用ガス供給手段
- 213     イオン源
- 231     イオン源用ガス供給手段
- 232     射出口

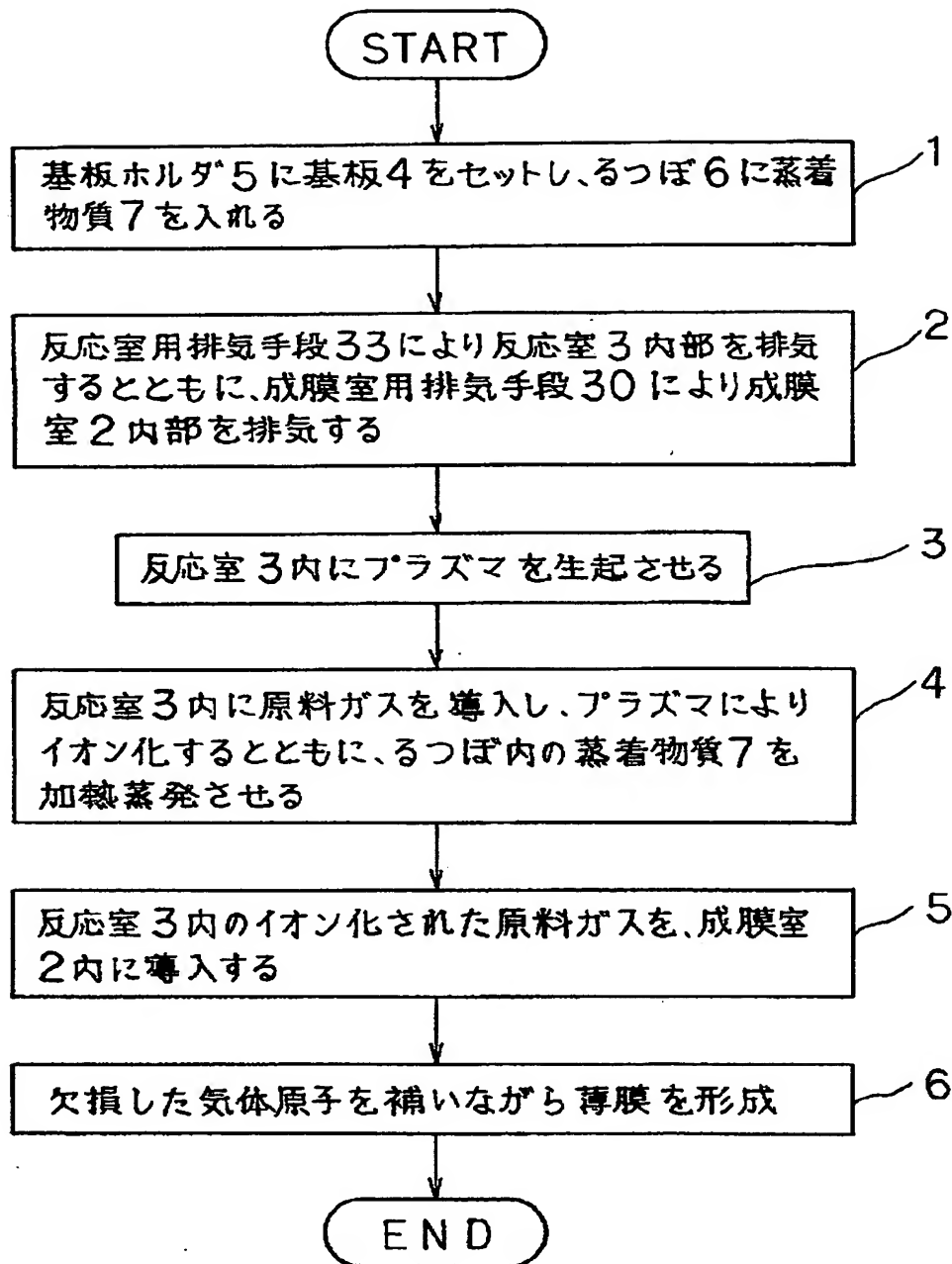
【書類名】

図面

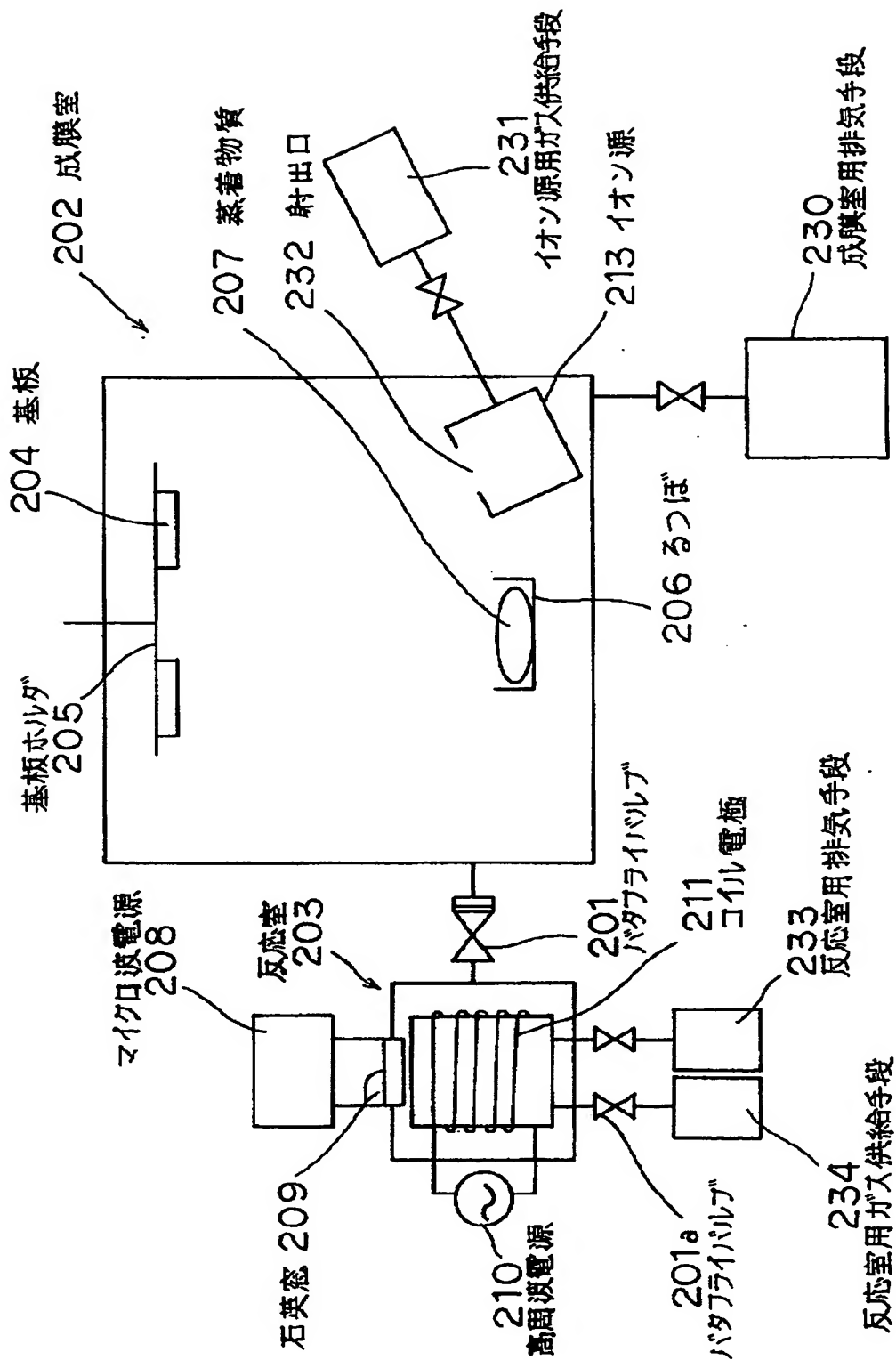
【図 1】



【図2】

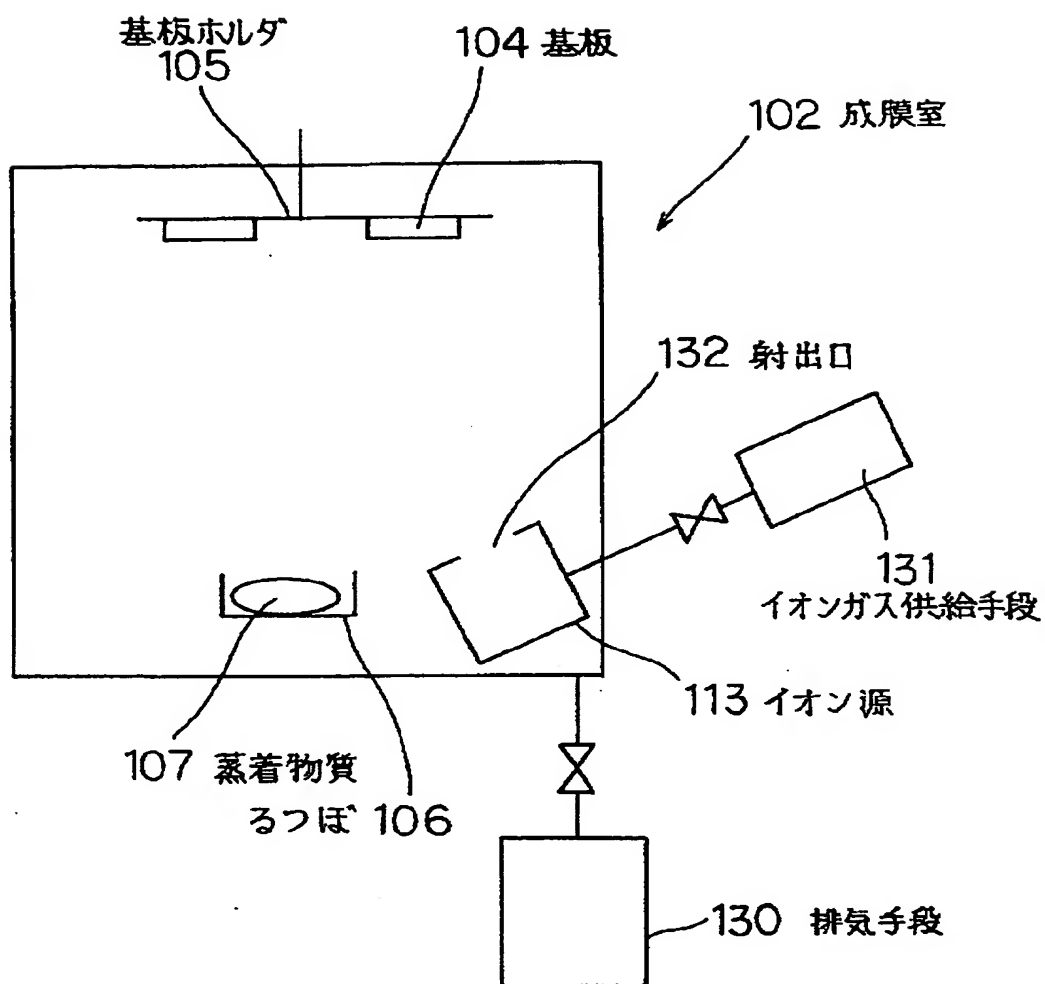


【図3】





【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 不純物の混入の少ない薄膜とダメージの少ない薄膜を形成する。

【解決手段】 真空蒸着装置は、薄膜が形成される基板4を保持する基板ホルダ5、および薄膜となる蒸着物質7を加熱蒸発させる、るつぼ6を有する、真空ポンプ等の成膜室用排気手段30により内部を所定の真空度に保持可能な成膜室2と、欠損した気体原子を補うための原料ガスを供給する反応室用ガス供給手段34に接続され、内部でガスをイオン化させる反応室3とを有し、これら成膜室2と反応室3とがバタフライバルブ1を介して接続されてなる。反応室用ガス供給手段34より導入された原料ガスを反応室3内で、プラズマによる電離作用でイオン化しておき、その後、バタフライバルブ1を開き、イオン化されたガスを成膜室2内に導入する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏 名 キヤノン株式会社